

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-283184

(43)Date of publication of application : 31.10.1997

(51)Int.Cl.

H01M 10/44

H01M 10/40

H02J 7/04

(21)Application number : 08-091296

(71)Applicant : FUJITSU LTD

(22)Date of filing : 12.04.1996

(72)Inventor : YOSHIDA KENSUKE  
YAMAMOTO TAMOTSU  
AKASHI SHINOBU  
WATANABE ISAO  
MIYASHITA TSUTOMU

## (54) METHOD FOR CHARGING NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

## (57)Abstract:

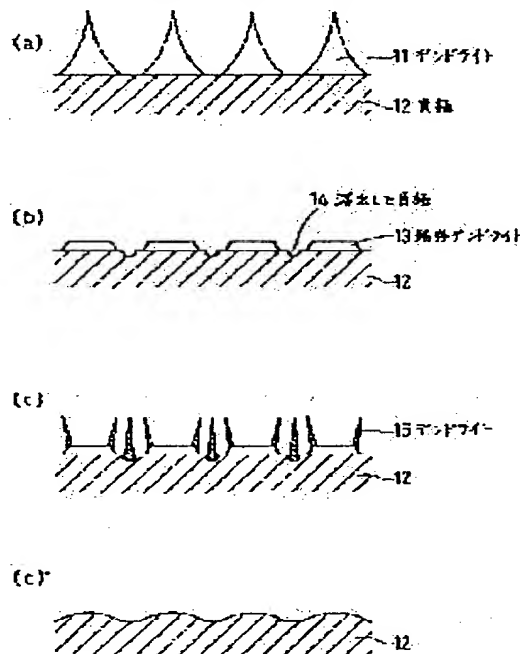
PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the cycle lifetime by charging a battery, of which capacity is consumed by the predetermined quantity, after discharging this battery to a voltage lower than the open circuit voltage at the time of consumption before starting charging.

SOLUTION: On the surface of a negative electrode 12 after charging a dendrite 11 is formed. (Fig. (a)) When the consumption progresses, the dendrite 11 is eluted in the electrolyte, and voltage is gradually lowered.

Thereafter, discharging regulating voltage is detected and the consumption is concluded, but at this stage, a base part of the dendrite 11 is left and a part of the surface of the negative electrode 12 is eluted. (Fig. (b))

When charging is performed in a conventional way, lithium is concentrically deposited in an end of the left dendrite 13 and a recessed part 14 of the negative electrode, and quantity of the lithium, which can be charged and discharged, is reduced. (Fig. (c)) On the

other hand, with this method for charging and discharging since discharging is performed to a voltage lower than the open circuit voltage at the time of consumption at least 70%, the dendrite, which is not eluted and left, can be eliminated as much as possible, and the reduction of lithium, which can be charged and discharged, is avoided.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-283184

(43) 公開日 平成9年(1997)10月31日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/44			H 0 1 M 10/44	A
			10/40	Z
H 0 2 J 7/04			H 0 2 J 7/04	B

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-91296

(22) 出願日 平成8年(1996)4月12日

(71) 出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番  
1号

(72) 発明者 吉田 賢介

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番  
1号 富士通株式会社内

(72) 発明者 山本 保

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番  
1号 富士通株式会社内

(74) 代理人 弁理士 野河 信太郎

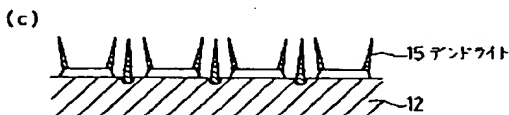
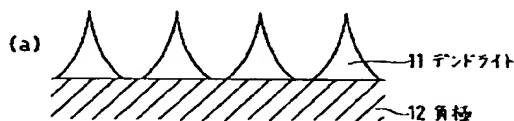
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池の充電法

(57) 【要約】

【課題】 非水電解液二次電池に良好なサイクル寿命を付与しうる充電法を提供することを課題とする。

【解決手段】 金属リチウム又はリチウム合金からなる負極、正極及び電解液を有する非水電解液二次電池において、電池容量の少なくとも7割消費された該非水電解液二次電池を、充電開始前に前記消費時の開路電圧よりも低い電圧まで更に放電させた後充電することを特徴とする非水電解液二次電池の充電法により上記課題を解決する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属リチウム又はリチウム合金からなる負極、正極及び電解液を有する非水電解液二次電池において、電池容量の少なくとも7割消費された該非水電解液二次電池を、充電開始前に前記消費時の開路電圧よりも低い電圧まで更に放電させた後充電することを特徴とする非水電解液二次電池の充電法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解液二次電池の充電法に関する。更に詳しくは、本発明は、良好なサイクル寿命を付与する非水電解液二次電池の充電法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】リチウムを負極活物質とする非水電解液二次電池は、高電圧及び高エネルギー密度を実現するため数多くの研究がなされている。しかしながら、いまだ実用化されていない。この理由は、金属リチウムが持つ反応性の高さに起因している。つまり、金属リチウムは、その製造時に雰囲気中の炭酸ガス、窒素又は水分等と反応し、表面に炭酸化物、窒化物又は水酸化物等の不均一な被膜が形成される。不均一な被膜が形成された金属リチウムを非水電解液二次電池の負極活物質として使用した場合、充放電を繰り返すたびに電池容量が低下する。この電池容量の低下は、金属リチウム表面に存在する不均一な被膜が電極反応を妨げ、局所的にリチウムを溶解及び析出させ、それにより可逆性の低い金属リチウムを形成させるためであると考えられる。また、析出した金属リチウムは、一般にデンドライトと呼ばれる樹枝状の形態を有しており、このデンドライトは電池容量を低下させるだけでなく、電池内部での正負極間の短絡の原因となり、二次電池の安全性を著しく低下させる要因として知られている。

【0003】上記充放電の繰り返に伴う電池容量の低下を防ぐために、リチウムをアルミニウム、ストロンチウム（特開昭61-32954号公報）等と合金化して形成された金属間化合物を用いて、該化合物内にリチウムを吸蔵する方法、炭素材料にリチウムイオンを吸蔵する方法が報告されている。しかし、これらの方法では電池反応に関与しない要素が電池内に配置されるので、電池容量の低下を招くこととなる。更に、金属間化合物の場合、電極形状への加工が困難であり、そのためコストがかかるので、電気機器の主電源用として利用されていない。

【0004】充放電効率を向上させる別の方法として、充電終了時又は放電開始時に所定の電流密度で、所定の時間初期放電を行う方法が報告されている（特開平7-65867号公報）。この公報による放電によれば、電池形成前に金属リチウムの表面に存在している不均一な被膜が除去されるので、金属リチウムの析出形態が改善

され、結果として充放電効率が向上する。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記公報に記載された方法でも、金属リチウムを負極に使用した際に問題となるデンドライトの成長を抑制することはできず、更なる充放電効率の向上が望まれていた。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の発明者等は、鋭意検討の結果、リチウム表面の形態が負極活物質としての金属リチウムの寿命を決定していると考え、所定の放電電圧を検知後に更に放電を行うことで金属リチウムの表面の形態、即ち析出形態を制御すれば充放電効率を向上させることができることを見だし本発明に至った。

【0007】かくして本発明によれば、金属リチウム又はリチウム合金からなる負極、正極及び電解液を有する非水電解液二次電池において、電池容量の少なくとも7割消費された該非水電解液二次電池を、充電開始前に前記消費時の開路電圧よりも低い電圧まで更に放電させた後充電することを特徴とする非水電解液二次電池の充電法が提供される。

## 【0008】

【発明の実施の形態】本発明に使用できる非水電解液二次電池は、リチウムからなる負極活物質を含むものであれば、公知の非水電解液二次電池をいずれも使用できる。以下では、更に具体的に非水電解液二次電池を説明する。まず、本発明に使用できる負極には、金属リチウム及びリチウム合金が使用できる。リチウム合金としては、例えば、リチウム・アルミニウム、リチウム・マグネシウム等が挙げられる。これら負極は、負極活物質としても機能する。なお、負極にリチウム・マグネシウム合金を使用することが好ましい。更に、マグネシウムを20～30重量%含むリチウム・マグネシウム合金が好ましい。

【0009】一方、正極は、例えば、正極活物質、導電剤及び結着剤等からなる。正極活物質としては、例えば、リチウムを含有するカルコゲン化合物等が挙げられ、より具体的には、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 等が挙げられる。導電剤としては、例えばアセチレンブラック、グラファイト、カーボン等が挙げられる。

【0010】結着剤としては、例えばテフロン樹脂、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体等が挙げられる。また、正極及び負極は、必要に応じて、アルミニウム、銅等の金属からなる集電体上に形成されていてもよい。電解液は、電解質及び有機溶媒からなる。

【0011】有機溶媒としては、非水電解液二次電池用電解液に使用できるものであれば特に限定されない。例えば、プロピレンカーボネート、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、 $\gamma$ -ブチロラクロン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、

1, 2-ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、スルホラン、ジエチルカーボネート、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、ジメチルカーボネート、エチレンカーボネート等が挙げられる。これら有機溶媒は、単独でもよいが、組み合わせて使用してもよい。

【0012】電解質としては、電解液中でリチウムイオンを形成するものであれば特に限定されない。例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 等が挙げられる。これら電解質は、単独でもよいが、組み合わせて使用してもよい。更に、正極及び負極の間に、電解液を保持するため及び、正極と負極の短絡を防止するためにセパレータを設けておいてもよい。セパレータの材質は、電解液に溶かされず、加工が容易な絶縁物であれば、特に限定されない。より具体的には、多孔質ポリプロピレン、多孔質ポリエチレン等が挙げられる。

【0013】非水電解液二次電池の形状は、円筒型、角形、ボタン型、シート型等のいずれでもよい。図1にコイン型の非水電解液二次電池の概略断面図を示す。この図1を簡単に説明する。まず、電池缶(1及び2)により形成される容器内には、正極3、負極4、非水電解液を保持する電解液保持材5及びセパレータ6が設置されている。また、電池缶1と正極3間には集電体7が設置されている。また、負極4は集電体9の上に設置され、集電体9と電池缶2との間にはバネ8が介在している。なお、図1は単なる例示であり、本発明を限定するものではない。

【0014】上記非水電解液二次電池に対して、本発明は以下の如き手順で充電を行う。まず、非水電解液二次電池の電池容量の少なくとも7割消費させる。ここで少なくとも7割としたのは、7割未満の場合、本発明による定電圧放電によって生じる死にリチウムの量が、本発明の充電法を行わないことによって生じる死にリチウムの量より多くなるからである。更に、電池容量の9割以上放電させることが好ましい。7割消費したか否かの判断は、例えば該電池の充電に要した電気量に対し、消費電気量の比率を決定する方法、該電池の開路電圧を測定し、7割消費時の開路電圧を比較する方法等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0015】次に、充電開始前に上記消費時の開路電圧よりも低い電圧まで更に放電する。ここで上記消費時の開路電圧よりも低い電圧は、放電規制電圧+0.5V以下の範囲が好ましく、放電規制電圧±0.1Vの範囲がより好ましい。なお、電圧が、放電規制電圧+0.5V以下の範囲の場合、電池容量を損なうことなく充放電効率を改善することができる。更に、上記消費時の開路電圧よりも低い電圧が、放電規制電圧±0.1Vの範囲の場合、最大の電池容量が得られると共に正極の劣化を防止でき、充放電効率を最も改善することができる。具体

的な上記消費時の開路電圧よりも低い電圧としては、放電規制電圧が3Vのとき、3.5V以下、好ましくは3.1~2.9Vの範囲である。また、上記消費時の開路電圧よりも低い電圧になるまでの放電は、 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 以下の電流密度下で行うことが好ましい。

【0016】次いで、上記放電した非水系二次電池は、充電される。充電方法としては、特に限定されず、公知の方法を使用することができる。例えば、 $0.5\sim 1\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度の定電流で充電規制電圧まで充電を行うことが挙げられる。ここで、充電規制電圧とは、非水系二次電池が理論的に完全に充電された際の電圧を意味する。なお、充電は、充電規制電圧+0.05Vまで行うことが好ましい。

【0017】更に、本発明の充電法は、一般の電気機器において放電規制電圧を検知することにより消費完了(満放電)と判断された電池にも適用することができる。これは次の理由による。即ち、非水電解液二次電池の使用時における満放電の検知は、機器使用時に検知される電池電圧に基づいている。電圧測定時に機器は動作中であるため、電池内では反応が進行しており、検知された電圧は、実際の電圧より、反応に起因する分極分だけ低い値を示している。そのため、満放電検知時に、この分極に基づく電圧分、電極中の活物質の消費が完全に終了しておらず、デンドライトが存在することとなる。従って、このような電池の場合に、上記本発明の充電法を使用すれば、デンドライトの発生を抑制することができる。

【0018】なお、本発明における放電規制電圧とは、非水系二次電池が理論的に完全に放電を終了した際の電圧(即ち電圧-経時の放電曲線において電圧が急激に低下する際の電圧)を基にして、該電池を使用する機器側で該電池の放電終了を決定するための規制電圧である。以下では、図2を参照して、本発明の充電法の概念を更に説明する。図2中、11及び15はデンドライト、12は金属リチウムからなる負極、13は残存デンドライト、14は溶出した負極をそれぞれ示している。

【0019】まず、図2(a)は、n回目の充電後の負極12の概略断面図である。この図に示すように、負極の表面にはデンドライト11が形成されている。次に、消費が進むにつれデンドライト11は電解液中に溶出し、徐々に電圧が低下する。この後、放電規制電圧が検知されれば消費が終了するが、この時、負極12の表面は図2(b)に示す状態となる。つまり、デンドライト11の基部が残存デンドライト13として残ると共に負極12表面も一部溶出する(図中、溶出した負極14)。デンドライトの基部が残るのは、実際に検知された電圧が反応に起因する分極分だけ低い値を示しているため、活物質を消費する前に消費が停止されるためである。

【0020】従来では、次に充電を行うため、図2

(c)のように、残存デンドライト13の端部及び溶出した負極14の凹部にリチウムが集中的に析出し、デンドライト15となる。このように従来法では、充放電を繰り返すたびにデンドライトが多くかつ細かく析出することとなり、充放電可能な金属リチウムが減少することとなる。

【0021】これに対して、本発明の充電法では、図2(b)の後、少なくとも7割消費時の開路電圧よりも低い電圧になるまで放電するので、図2(c)'のように、負極12の表面が平坦になる。つまり、溶出せずに残存するデンドライトを極力排除することができる。よって、充放電可能な金属リチウムの減少を防ぐことができる。なお、図2(c)'の後、充電を行えば、図2(a)の状態に戻ることもとなる。

【0022】

#### 【実施例】

##### 実施例1

金属リチウムからなる負極、正極活物質としてLiMnO<sub>4</sub>、導電剤としてアセチレンブラック、結着剤としてポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を6:1:1の重量比で混練した正極、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの等量混合溶媒に六フッ化リン酸リチウムを1mol/リットル溶解させた電解液からなる非水系二次電池を使用した。

【0023】まず、上記非水系二次電池に、0.66mA/cm<sup>2</sup>の定電流で充電規制電圧4.3Vまで充電した。次いで、放電深度X<sub>1</sub>% (X<sub>1</sub>は20~100%の任意の値)まで定電流で更に放電する定電流放電(放電電流1mA/cm<sup>2</sup>)と、放電規制電圧3.0Vでの定電圧放電及び0.66mA/cm<sup>2</sup>の定電流で充電規制電圧4.3Vまで充電する定電流充電を1充放電サイクルとし、サイクル寿命Y<sub>1</sub>(回)を測定した。放電深度X<sub>1</sub>%とサイクル寿命Y<sub>1</sub>(回)の関係を図3に示した。なお、サイクル寿命は、充電後の電池容量が、初期容量の8割になったときの充放電の繰り返しの回数を意味する。

##### 【0024】比較例1

0.66mA/cm<sup>2</sup>の定電流で充電規制電圧4.3Vまで充電する定電流充電と、放電規制電圧3.0Vとして定電流放電を1充放電サイクルとする以外は実施例1と同様にしてサイクル寿命Y<sub>2</sub>(回)を測定した。なお、放電深度をX<sub>2</sub>% (X<sub>2</sub>は20~100%の任意の値)とし、放電深度X<sub>2</sub>%とサイクル寿命Y<sub>2</sub>(回)の関係を図3に示した。

【0025】図3から明らかとなおり、放電深度が70%以上となる深い放電(7割以上の消費)を行った電池では、実施例1に記載された充電法を使用することによ

りサイクル寿命が向上することが判った。これに対して、比較例1の電池は、3.0Vまで実際には放電されていないため、溶出しきれなかったリチウムが残り、サイクル寿命が減少したものと考えられる。

##### 【0026】実施例2

放電規制電圧B(V)を1.5、2、2.5、2.9、3、3.1、3.5及び3.7とすること以外は、実施例1と同様にしてサイクル寿命を測定した。結果を表1に示した。

##### 【0027】

【表1】

放電規制電圧 B (V)	サイクル寿命 (回)
1.5	40
2	49
2.5	67
2.9	67
3	68
3.1	65
3.5	55
3.7	30

【0028】表1は、放電規制電圧は3.5~1.5Vの時、良好なサイクル寿命が得られることを示している。この理由は、放電規制電圧を高くすると、放電規制電圧より低い電圧下では、放電電流ではなく充電電流が流れることとなる。そのため、負極ではデンドライトがかえって成長することとなり、サイクル寿命が低下すると考えられる。一方、放電規制電圧を低くすると、過放電状態となり、正極が溶出し、劣化するためサイクル寿命が低下すると考えられる。更に、3.0V(放電規制電圧)+0.5V以下の範囲の電圧が良好なサイクル寿命を与え、更に3.0V(放電規制電圧)±0.1Vの範囲の電圧が最も良好なサイクル寿命を与えることが判った。

##### 【0029】実施例3及び比較例2

負極としてマグネシウムを25重量%含むリチウム・マグネシウム合金を使用すること以外は、実施例1及び比較例1と同様にしてサイクル寿命を測定した。結果を表2に示した。なお、実施例3は実施例1、比較例2は比較例1にそれぞれ対応している。

##### 【0030】

【表2】

	初期容量の8割時の サイクル寿命(回)	初期容量の7割時の サイクル寿命(回)	初期容量の6割時の サイクル寿命(回)
実施例3	134	139	142
比較例2	9	12	139

【0031】表2から、本発明の充電法には、リチウム・マグネシウム合金からなる負極を使用することが好ましいことが判った。

【0032】

【発明の効果】本発明の非水電解液二次電池の充電法は、金属リチウム又はリチウム合金からなる負極、正極及び電解液を有する非水電解液二次電池において、電池容量の少なくとも7割消費された該非水電解液二次電池を、充電開始前に前記消費時の開路電圧よりも低い電圧まで更に放電させた後充電することを特徴とする。この方法によれば、電池のサイクル寿命を向上させることができる。

【0033】更に、所望の電圧が、放電規制容量 $\pm 0.5$  V以下の範囲、より好ましくは放電規制容量 $\pm 0.1$  Vの範囲であれば、サイクル寿命をより向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】コイン型の非水電解液二次電池の概略断面図である。

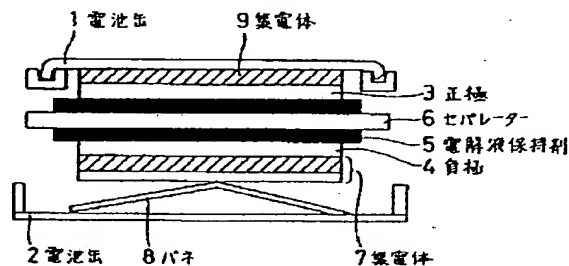
【図2】本発明の充電法の概念説明図である。

【図3】実施例1及び比較例1の放電深度とサイクル寿命の関係を示すグラフである。

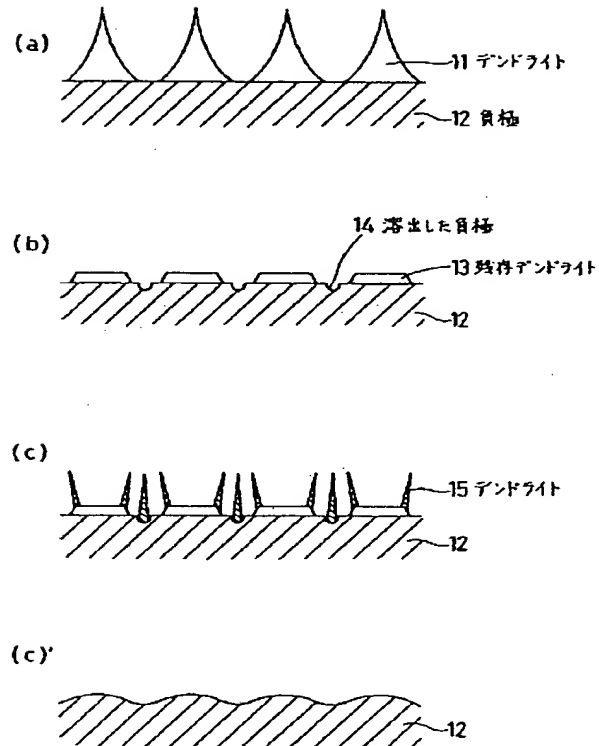
【符号の説明】

- 1、2 電池缶
- 3 正極
- 4、12 負極
- 5 電解液保持材
- 6 セパレーター
- 7、9 集電体
- 8 バネ
- 11、15 はデンドライト
- 13 残存デンドライト
- 14 溶出した負極

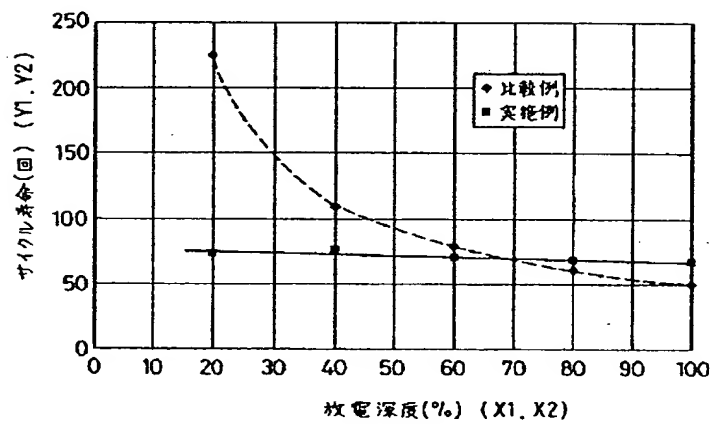
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 明石 忍

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番  
1号 富士通株式会社内

(72)発明者 渡辺 勲

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番  
1号 富士通株式会社内



(7)

特開平9-283184

(72)発明者 宮下 勉

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番  
1号 富士通株式会社内

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The method of charging the nonaqueous electrolyte rechargeable battery characterized by the thing which was made for this nonaqueous electrolyte rechargeable battery with which cell capacity was consumed at least 70 percent to discharge further before charge initiation in the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which has the negative electrode, the positive electrode, and the electrolytic solution which consist of a metal lithium or a lithium alloy to an electrical potential difference lower than the open circuit voltage at the time of said consumption, and which back-charge.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to the method of charging a nonaqueous electrolyte rechargeable battery. Furthermore, this invention relates to the method of charging the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which can give a good cycle life in detail.

**[0002]**

[Description of the Prior Art] Since the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which uses a lithium as a negative-electrode active material can realize the high voltage and a high energy consistency, much researches are made. However, it is not yet put in practical use. This reason originates in the reactant height which a metal lithium has. That is, a metal lithium reacts with the carbon dioxide gas in an ambient atmosphere, nitrogen, or moisture at the time of the manufacture, and uneven coats, such as a carbonation object, a nitride, or a hydroxide, are formed in a front face. When the metal lithium with which the uneven coat was formed is used as a negative-electrode active material of a nonaqueous electrolyte rechargeable battery, whenever it repeats charge and discharge, cell capacity falls. The uneven coat which exists in a metal lithium front face bars electrode reaction, and the fall of this cell capacity dissolves and deposits a lithium locally, and is considered to be for making a reversible low metal lithium form by that cause. Moreover, the depositing metal lithium has the gestalt of the arborescence generally called a dendrite, and this dendrite causes a short circuit between the forward negative electrodes inside a cell it not only reduces cell capacity, but, and it is known as a factor which reduces the safety of a rechargeable battery remarkably.

[0003] In order to prevent the fall of the cell capacity accompanying the repeat of the above-mentioned charge and discharge, the approach of carrying out occlusion of the lithium into this compound and the approach of carrying out occlusion of the lithium ion to a carbon material are reported using the intermetallic compound which alloyed the lithium with aluminum, strontium (JP,61-32954,A), etc., and was formed. However, since the element which does not participate in a cell reaction by these approaches is arranged in a cell, the fall of cell capacity will be caused. Furthermore, since in the case of the intermetallic compound processing to an electrode configuration is difficult, therefore cost started, it was not used as an object for the main power supplies of an electrical machinery and apparatus.

[0004] As an option which raises charge-and-discharge effectiveness, the method of performing initial predetermined discharge of time amount is reported by predetermined current density at the time of charge termination or discharge starting (JP,7-65867,A). Since the uneven coat which exists in the front face of a metal lithium before cell formation is removed according to discharge by this official report, the deposit gestalt of a metal lithium is improved and charge-and-discharge

effectiveness improves as a result.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, also by the approach indicated by the above-mentioned official report, when a metal lithium was used for a negative electrode, the growth of a dendrite which poses a problem could not be controlled, but improvement in the further charge-and-discharge effectiveness was desired.

[0006]

[Means for Solving the Problem] Wholeheartedly, as a result of examination, the gestalt on the front face of a lithium considered that the artificer of this invention etc. had determined the life of the metal lithium as a negative-electrode active material, and when controlling by discharging further after detecting predetermined discharge voltage, surface gestalt, i.e., deposit gestalt, of a metal lithium, he found out that charge-and-discharge effectiveness could be raised, and resulted in this invention.

[0007] According to this invention, in the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which has the negative electrode, the positive electrode, and the electrolytic solution which consist of a metal lithium or a lithium alloy, the method of charging the nonaqueous electrolyte rechargeable battery characterized by the thing which was made for this nonaqueous electrolyte rechargeable battery with which cell capacity was consumed at least 70 percent to discharge further before charge initiation to an electrical potential difference lower than the open circuit voltage at the time of said consumption, and which back-charge is offered in this way.

[0008]

[Embodiment of the Invention] If the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which can be used for this invention contains the negative-electrode active material which consists of a lithium, each well-known nonaqueous electrolyte rechargeable battery can be used for it. Below, a nonaqueous electrolyte rechargeable battery is explained still more concretely. First, a metal lithium and a lithium alloy can be used for the negative electrode which can be used for this invention. As a lithium alloy, lithium aluminum, lithium magnesium, etc. are mentioned, for example. These negative electrodes function also as a negative-electrode active material. In addition, it is desirable to use a lithium Magnesium alloy for a negative electrode. Furthermore, the lithium Magnesium alloy which contains magnesium 20 to 30% of the weight is desirable.

[0009] On the other hand, a positive electrode consists of positive active material, an electric conduction agent, a binder, etc. as positive active material, the chalcogen ghost containing a lithium etc. mentions, for example — having — more — concrete —  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ , and  $\text{LiMnO}_2$  etc. — it is mentioned. As an electric conduction agent, acetylene black, graphite, carbon, etc. are mentioned, for example.

[0010] As a binder, Teflon resin, an ethylene-propylene-diene ternary polymerization object, etc. are mentioned, for example. Moreover, the positive electrode and the negative electrode may be formed on the charge collector which consists of metals, such as aluminum and copper, if needed. The electrolytic solution consists of an electrolyte and an organic solvent.

[0011] As an organic solvent, especially if it can be used for the electrolytic solution for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries, it will not be limited. For example, propylene carbonate, a tetrahydrofuran, dimethyl sulfoxide, gamma-BUCHIRORA kuron, 1, 3-dioxolane, the 4-methyl -1, 3-dioxolane, 1, 2-dimethoxyethane, 2-methyl tetrahydrofuran, a sulfolane, diethyl carbonate, dimethylformamide, an acetonitrile, dimethyl carbonate, ethylene carbonate, etc. are mentioned. These organic solvents may be used combining, although it may be independent.

[0012] As an electrolyte, especially if a lithium ion is formed in the electrolytic solution, it will not be limited. for example,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{CF}_3 \text{ CO}_2 \text{ Li}$ ,  $\text{LiCF}_3 \text{ SO}_3$ , and  $\text{LiSbF}_6$  etc. — it is mentioned. These electrolytes may be used combining, although it may be independent.

Furthermore, between a positive electrode and a negative electrode, in order to hold the electrolytic solution, and in order to prevent the short circuit of a positive electrode and a negative electrode, a separator may be formed. The quality of the material of a separator is not melted by the electrolytic solution, and if processing is an easy insulating material, it will not be limited especially. More specifically, porosity polypropylene, porosity polyethylene, etc. are mentioned.

[0013] Any, such as cylindrical, a square shape, a carbon button mold, and a sheet mold, are sufficient as the configuration of a nonaqueous electrolyte rechargeable battery. The outline sectional view of the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of a coin mold is shown in drawing 1. This drawing 1 is explained briefly. First, in the container formed with a cell can (1 and 2), the electrolytic-solution maintenance material 5 and separator 6 holding a positive electrode 3, a negative electrode 4, and nonaqueous electrolyte are installed. Moreover, the charge collector 7 is installed between the cell can 1 and the positive electrode 3. Moreover, a negative electrode 4 is installed on a charge collector 9, and the spring 8 intervenes between a charge collector 9 and the cell can 2. In addition, drawing 1 is mere instantiation and does not limit this invention.

[0014] This invention charges in the procedure like a less or equal to the above-mentioned nonaqueous electrolyte rechargeable battery. First, the cell capacity of a nonaqueous electrolyte rechargeable battery makes it consume at least 70 percent. It could be at least 70 percent here because it increased more than the amount of a lithium at the death which the amount of a lithium produces by not performing the method of charging this invention at the death produced by constant-voltage discharge by this invention in the case of less than 70 percent. Furthermore, it is desirable that cell capacity makes it discharge 90 percent or more. Decision whether it consumed 70 percent measures the open circuit voltage of the approach of determining the ratio of consumption quantity of electricity, and this cell, to quantity of electricity which charge of for example, this cell took, and although the approach of comparing the open circuit voltage at the time of 70-percent consumption etc. is mentioned, it is not limited to these.

[0015] Next, it discharges further before charge initiation to an electrical potential difference lower than the open circuit voltage at the time of the above-mentioned consumption. An electrical potential difference lower than the open circuit voltage at the time of the above-mentioned consumption has the desirable range not more than discharge regulation electrical-potential-difference +0.5V, and its range which is discharge regulation electrical-potential-difference\*\*0.1V is more desirable here. In addition, in the case of the range not more than discharge regulation electrical-potential-difference +0.5V, an electrical potential difference can improve charge-and-discharge effectiveness, without spoiling cell capacity. Furthermore, in the case of the range of discharge regulation electrical-potential-difference\*\*0.1V, an electrical potential difference lower than the open circuit voltage at the time of the above-mentioned consumption can prevent degradation of a positive electrode, while the maximum cell capacity is obtained, and it can improve charge-and-discharge effectiveness most. As an electrical potential difference lower than the open circuit voltage at the time of the concrete above-mentioned consumption, when a discharge regulation electrical potential difference is 3V, it is the range of 3.1-2.9V preferably below 3.5V. Moreover, discharge until it becomes an electrical potential difference lower than the open circuit voltage at the time of the above-mentioned consumption is 0.1 mA/cm<sup>2</sup>. It is desirable to carry out under the following current density.

[0016] Subsequently, the nonaqueous rechargeable battery which carried out [ above-mentioned ] discharge is charged. Especially as the charge approach, it is not limited but a well-known approach can be used. For example, 0.5 - 1 mA/cm<sup>2</sup> Charging to a charge regulation electrical potential difference by the constant current of current density is mentioned. Here, a charge regulation electrical potential difference means the electrical potential difference at the time of a nonaqueous rechargeable battery being charged completely theoretically. In addition, it is desirable to perform

charge to charge regulation electrical-potential-difference +0.05V.

[0017] Furthermore, the method of charging this invention is applicable also to the cell judged to be the completion of consumption (\*\*\*\*\*) by detecting a discharge regulation electrical potential difference in a common electrical machinery and apparatus. This is based on the following reason. That is, detection of \*\*\*\*\* at the time of use of a nonaqueous electrolyte rechargeable battery is based on the cell voltage detected at the time of device use. The electrical potential difference which the reaction was advancing within the cell and was detected at the time of an amplitude measurement since the device was working shows the value by polarization resulting from a reaction lower than an actual electrical potential difference. Therefore, at the time of \*\*\*\*\* detection, consumption of the active material in a part for the electrical potential difference based on this polarization and an electrode will not be completed completely, but a dendrite will exist. Therefore, generating of a dendrite can be controlled if the method of charging above-mentioned this invention is used in the case of such a cell.

[0018] In addition, the discharge regulation electrical potential difference in this invention is a regulation electrical potential difference for opting for discharge termination of this cell by the device side which uses this cell based on the electrical potential difference at the time of a nonaqueous rechargeable battery ending discharge completely theoretically (namely, electrical potential difference at the time of an electrical potential difference falling rapidly in the discharge curve of the electrical-potential-difference-passage of time). Below, with reference to drawing 2, the concept of the method of charging this invention is explained further. The negative electrode with which a dendrite and 12 consist of a metal lithium in 11 and 15, and 13 show the residual dendrite and the negative electrode with which 14 was eluted among drawing 2, respectively.

[0019] First, drawing 2 (a) is the outline sectional view of the negative electrode 12 after the n-th charge. As shown in this drawing, the dendrite 11 is formed on the surface of the negative electrode. Next, a dendrite 11 is eluted in the electrolytic solution and an electrical potential difference falls gradually as consumption progresses. Then, although consumption will be completed if a discharge regulation electrical potential difference is detected, the front face of a negative electrode 12 will be in the condition which shows in drawing 2 (b) at this time. That is, while the base of a dendrite 11 remains as a residual dendrite 13, a part of negative-electrode 12 front face is also eluted (negative electrode 14 eluted among drawing). Since the value with the actually detected electrical potential difference low by polarization resulting from a reaction is shown, the base of a dendrite remains, because consumption is suspended, before it consumes an active material.

[0020] In the former, in order to charge at a degree, like drawing 2 (c), a lithium deposits intensively in the edge of the residual dendrite 13, and the eluted crevice of a negative electrode 14, and it becomes a dendrite 15. Thus, in a conventional method, whenever it repeats charge and discharge, a dendrite will deposit mostly and finely, and the metal lithiums in which charge and discharge are possible will decrease in number.

[0021] On the other hand, by the method of charging this invention, after drawing 2 (b), since it discharges until it becomes an electrical potential difference lower than the open circuit voltage at the time of at least 70-percent consumption, the front face of a negative electrode 12 becomes flat like drawing 2 (c)'. That is, the dendrite which remains without being eluted can be eliminated as much as possible. Therefore, reduction of the metal lithium in which charge and discharge are possible can be prevented. In addition, after drawing 2 (c)', if charge is performed, it will return to the condition of drawing 2 (a).

[0022]

[Example]

The nonaqueous rechargeable battery which consists of the negative electrode which consists of an example 1 metal lithium, a positive electrode which kneaded by acetylene black as LiMnO<sub>4</sub> and an

electric conduction agent, and kneaded polytetrafluoroethylene (PTFE) by the weight ratio of 6:1:1 as binders as positive active material, and the electrolytic solution made to dissolve one mol /of 6 phosphorus-fluoride acid lithiums in the equivalent mixed solvent of ethylene carbonate and diethyl carbonate I. was used.

[0023] First, it is 0.66 mA/cm<sup>2</sup> to the above-mentioned nonaqueous rechargeable battery. It charged to charge regulation electrical-potential-difference 4.3V by constant current. Subsequently, the constant-current discharge (discharge current 1 mA/cm<sup>2</sup>) which discharges further by constant current to depth-of-discharge X1 % (X1 is 20 - 100% of any value), constant-voltage discharge by discharge regulation electrical-potential-difference 3.0V, and 0.66 mA/cm<sup>2</sup> Constant-current charge charged to charge regulation electrical-potential-difference 4.3V by constant current was made into 1 charge-and-discharge cycle, and the cycle life Y1 (time) was measured. The relation between depth-of-discharge X1 % and a cycle life Y1 (time) was shown in drawing 3 . In addition, a cycle life means the count of the repeat of charge and discharge when the cell capacity after charge turns into 80 percent of initial capacity.

[0024] Example of comparison 10.66 mA/cm<sup>2</sup> The cycle life Y2 (time) was measured like the example 1 except making constant-current discharge into 1 charge-and-discharge cycle as discharge regulation electrical-potential-difference 3.0V with the constant-current charge charged to charge regulation electrical-potential-difference 4.3V by constant current. In addition, depth of discharge was made into X2 % (X2 is 20 - 100% of any value), and the relation between depth-of-discharge X2 % and a cycle life Y2 (time) was shown in drawing 3 .

[0025] By the cell which performed deep discharge (consumption of 70 percent or more) to which depth of discharge becomes 70% or more, by using the charging method indicated by the example 1 showed that a cycle life improved the passage clear from drawing 3 . On the other hand, since the cell of the example 1 of a comparison is not discharging to the actual condition to 3.0V, the lithium which was not able to be eluted remains and it is considered that the cycle life decreased.

[0026] The cycle life was measured like the example 1 except setting example 2 discharge regulation electrical-potential-difference B (V) to 1.5, 2, 2.5, 2.9, 3, 3.1, 3.5, and 3.7. The result was shown in Table 1.

[0027]

[Table 1]

放電規制電圧 B (V)	サイクル寿命 (回)
1. 5	4 0
2	4 9
2. 5	6 7
2. 9	6 7
3	6 8
3. 1	6 5
3. 5	5 5
3. 7	3 0

[0028] As for Table 1, the discharge regulation electrical potential difference shows that a good cycle life is acquired at the time of 3.5-1.5V. When this reason makes a discharge regulation

electrical potential difference high, under an electrical potential difference lower than a discharge regulation electrical potential difference, not the discharge current but the charging current will flow. Therefore, with a negative electrode, a dendrite will grow on the contrary and is considered that a cycle life falls. On the other hand, if a discharge regulation electrical potential difference is made low, it will be in an overdischarge condition, and since a positive electrode elutes and deteriorates, it will be thought that a cycle life falls. Furthermore, it turned out that the electrical potential difference of the range not more than  $3.0V(\text{discharge regulation electrical potential difference})+0.5V$  gives a good cycle life, and gives a cycle life with the best electrical potential difference of the range of  $3.0V(\text{discharge regulation electrical potential difference})+0.1V$  further.

[0029] The cycle life as well as an example 1 and the example 1 of a comparison was measured except using the lithium Magnesium alloy which contains magnesium 25% of the weight as example 3 and example of comparison 2 negative electrode. The result was shown in Table 2. In addition, the example 1 and the example 2 of a comparison are equivalent to the example 1 of a comparison for the example 3, respectively.

[0030]

[Table 2]

	初期容量の 8 割時の サイクル寿命 (回)	初期容量の 7 割時の サイクル寿命 (回)	初期容量の 6 割時の サイクル寿命 (回)
実施例 3	1 3 4	1 3 9	1 4 2
比較例 2	9	1 2	1 3 9

[0031] From Table 2, the method of charging this invention found that it was desirable to use the negative electrode which consists of a lithium Magnesium alloy.

[0032]

[Effect of the Invention] The method of charging the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of this invention is characterized by the thing which was made for this nonaqueous electrolyte rechargeable battery with which cell capacity was consumed at least 70 percent to discharge further before charge initiation to an electrical potential difference lower than the open circuit voltage at the time of said consumption and which back-charge in the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which has the negative electrode, the positive electrode, and the electrolytic solution which consist of a metal lithium or a lithium alloy. According to this approach, the cycle life of a cell can be raised.

[0033] furthermore, a desired electrical potential difference — the range not more than discharge regulation capacity  $+0.5V$  — if it is the range of discharge regulation capacity  $+0.1V$  more preferably, a cycle life can be raised more.

[Translation done.]



**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the outline sectional view of the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of a coin mold.

[Drawing 2] It is the conceptual explanatory view of the method of charging this invention.

[Drawing 3] It is the graph which shows the depth of discharge of an example 1 and the example 1 of a comparison, and the relation of a cycle life.

[Description of Notations]

1 Two Cell can

3 Positive Electrode

4 12 Negative electrode

5 Electrolytic-Solution Maintenance Material

6 Separator

7 Nine Charge collector

8 Spring

11 and 15 are a dendrite.

13 Residual Dendrite

14 Eluted Negative Electrode

---

[Translation done.]